

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-156329

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

G02F 1/15

H01G 9/038

(21)Application number : 11-335401

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 02.12.1994

(72)Inventor : SHIONO KAZUJI  
NITTA YUKIHIRO

## (54) ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the heat resistance of an electrolyte and prevent its sealant from deteriorating, by composing it of the solution of a quaternary salt of a compound having N,N,N'-displaced amidine groups and represented by a specific formula.

SOLUTION: An electrolyte is composed of the solution of a quaternary salt which is formed out of a cation and an organic acid anion. The quaternary salt is obtained by making into a quaternary compound a compound which has N,N,N'-displaced amidine groups and is represented by the formula (1) (where R<sup>1</sup> is hydrogen atom or a hydrocarbon group with one to twenty carbons which may be displaced allowably by a hydroxyl group: each of R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> is a hydrocarbon group with one to ten carbons which may have allowably a hydroxyl group, amino group, nitro group, cyano group, carboxyl group, ether group, or aldehyde group. Some or all of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> may be bonded allowably to each other to form a ring.). As the solvent of the foregoing solution, an organic solvent and/or water are used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156329

(P 2 0 0 0 - 1 5 6 3 2 9 A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01G 9/035		H01G 9/02	311
G02F 1/15	508	G02F 1/15	508
H01G 9/038		H01G 9/00	301 D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-335401  
 (62) 分割の表示 特願平7-515526の分割  
 (22) 出願日 平成6年12月2日(1994.12.2)

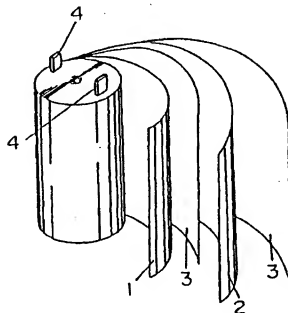
(71) 出願人 000002288  
 三洋化成工業株式会社  
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
 (71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (72) 発明者 塩野 和司  
 京都府京都市東山区一橋野本町11-1 三  
 洋化成工業株式会社内  
 (72) 発明者 新田 幸弘  
 京都府京都市東山区一橋野本町11-1 三  
 洋化成工業株式会社内  
 (74) 代理人 100086586  
 弁理士 安富 康男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電解液及びそれを用いた電気化学素子

## (57) 【要約】

【課題】 熱安定性が良く、比電導度が高く、金属や樹脂、ゴムを腐食、劣化させないため、電解コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の電解液として好適に使用し得る電解液を提供する。

【解決手段】 1-メチルイミダゾール、1-メチルペンゾイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾリン、1、2-ジメチル-1，4，5，6-テトラヒドロピリミジン、1，8-ジアザピシクロ[5，4，0]ウンデセン-7，1，5-ジアザピシクロ[4，3，0]ノネン-5などのN，N，N'-置換アミン基を有する化合物の4級化物のカルボン酸などの塩を溶質とする電解液。

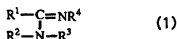


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるN, N, N'-置換アミジン基を有する化合物(a)を4級化したカチオンと有機酸アニオンから構成される4級塩

(A)の溶液からなることを特徴とする電解液。

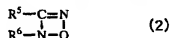
## 【化1】



【式中R<sup>1</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1〜20の炭化水素基または水素原子；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1〜10の炭化水素基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の一部または全てが相互に結合して環を形成していてもよい。】

【請求項2】 (a)が下記一般式(2)で示される環状アミジン化合物である請求項1記載の電解液。

## 【化2】



【式中R<sup>5</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1〜20の炭化水素基または水素原子；R<sup>6</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1〜10の炭化水素基；Qは、炭素数1〜5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数2〜10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表す。】

【請求項3】 環状アミジン化合物が、イミダゾール環、2-イミダゾリル環もしくはテトラヒドロピリミジン環を有する1種以上の化合物である請求項2記載の電解液。

【請求項4】 (a)が1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシコ[5, 4, 0]ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシコ[4, 3, 0]ノネン-5から選ばれる1種以上である請求項3記載の電解液。

【請求項5】 (A)が、水酸基を含有してもよい、炭素数1〜11のアルキル基またはアリールアルキル基が(a)の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンと有機酸アニオンから構成される塩である請求項1記載の電解液。

【請求項6】 (A)を構成するアニオンが、カルボン酸およびモノもしくはジアルキル燐酸エステルからなる

群から選ばれる有機酸のアニオンである請求項5記載の電解液。

【請求項7】 有機酸が、フタル酸および/またはマレイン酸である請求項6記載の電解液。

【請求項8】 (A)のγ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコール溶液からなる請求項1記載の電解液。

【請求項9】 請求項1記載の電解液を用いてなる電気化学素子。

【請求項10】 水酸基を含有してもよい、炭素数1〜11のアルキル基またはアリールアルキル基が、請求項2項記載の環状アミジン化合物の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のアミジン基を有する化合物の4級塩を溶質とする溶液からなるアルミニウム電解コンデンサ、電気2重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学素子に使用する電解液およびこの電解液を用いた電気化学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、上記電気化学素子に用いる電解液としては、例えばアルミニウム電解コンデンサの電解液として、芳香族カルボン酸(フタル酸等)の4級アンモニウム塩を溶質としたもの(USP4715976明細書)、マレイン酸の4級アンモニウム塩を溶質としたもの(USP4715976明細書)、脂肪酸塩とジカルボン酸の4級アンモニウム塩を溶質としたもの(USP4473864明細書)などが知られている。また、電気2重層コンデンサの電解液として、過塩素酸の4級アンモニウム塩を溶質としたもの(特公昭54-9704号公報)などが知られている。

【0003】近年、電子機器の小型化、軽量化および高密度実装に伴い電子部品のチップ化が進んでいる。しかしながら、本利用分野においては、上記の電解液の耐熱性が乏しいため、外部からの熱を遮断する外装材料や封口方法の工夫によって、チップ化対応がなされているにすぎない。今後、電子部品のチップ化がさらに進行するとともに、大型電子部品の面実装に伴い、はんだ付け温度が高温化するため、リフローはんだ付け温度への耐熱性を電解液に強く求められている。

【0004】また、上記の電解液とゴム封口体を用いてアルミニウム電解コンデンサや電気2重層コンデンサを構成した場合、負電位電極側で4級アンモニウム塩の電気分解により発生する過剰の水酸化物イオンのため、ゴム封口体が劣化し、封止性能を著しく低下させるという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような要求に対応できるような電解液、即ち耐熱性が向上し、比電導度が高く、耐久性に優れるとともに封口材を劣化しない電解液、並びに、この電解液を用いた電気化学素子を得ることを目的とする。

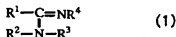
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記【1】に示す電解液、【2】に示す電気化学素子および【3】に示すアルミニウム電解コンデンサを提供するものである。

【0007】【1】下記一般式(1)で示されるN、N、N'-置換アミン基を有する化合物(a)の4級塩(A)の溶液からなることを特徴とする電解液。

【0008】

【化3】



【0009】【式中R<sup>1</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有しているもよい、炭素数1~10の炭化水素基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の一部または全てが相互に結合して環を形成しているもよい。】

【0010】【2】上記【1】項記載の電解液を用いてなる電気化学素子。

【0011】【3】水酸基を含有してもよい、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基が、下記一般式(2)で示される環状アミン化合物の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサ。

【0012】

【化4】



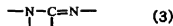
【0013】【式中、R<sup>4</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子；R<sup>4</sup>は水酸基で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基；Qは、炭素数1~5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数2~10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表す。】

【0014】本発明の電解液は溶質として下記化学式(3)で表されるアミン基を有する該4級塩(A)を含有することが要因となり、電解液の熱安定性、比電導

度が高い。

【0015】

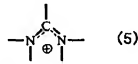
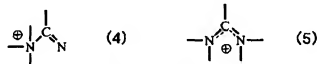
【化5】



【0016】なお該4級塩(A)はこのアミン基が4級化された陽イオン性基(下記化学式(4))の場合の他、アミン基の電子が非極化して陽イオンが共鳴安定化する構造の場合(下記化学式(5))も多くあり、本発明では何れも4級塩と定義する。特に後者の共鳴安定化構造の化合物を溶質とする場合は、イオン解離が促進されることによってより高い比電導度が得られると思われる。

【0017】

【化6】



【0018】一方、電解液中での電気分解反応の結果、過剰の水酸化物イオンが生じた場合、水酸化物イオンとアミン基との反応によって速やかに水酸化物イオンが消失するため、従来のアミンの4級アンモニウム塩と異なり、これら電気分解反応の影響を軽減することができ、その結果コンデンサの封口性能を高めることができる。

【0019】本発明をより詳細に記述するために以下本発明についてさらに詳しく説明する。上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表し、R<sup>1</sup>として好ましいものは水酸基で置換されていてもよい炭素数1~7の炭化水素基または水素原子である。

【0020】R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有しているもよい、炭素数1~10の炭化水素基を表し、好ましいものは炭素数1~7の炭化水素基である。

【0021】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の一部または全てが相互に結合して環を形成しているもよく、例えば、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>との結合、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>との結合が挙げられる。

【0022】上記一般式(1)で示されるN、N、N'-置換アミン基を有する化合物(a)は鎖状の場合と環状の場合とがある。

【0023】上記化合物(a)のうち鎖状のものの具体例としては、N、N-ジメチル-N'-ベンジルフォルムアミン、N-メチル-N、N'-ジベンジルフォルムアミン、N、N-ジメチル-N'-ベンジルアセトアミン、N、N-ジメチル-N'-フェニルアセトアミン、N-メチル-N、N'-ジベンジルアセトアミ

ジなどが挙げられる。

【0024】上記化合物(a)のうち環状のものとしては、例えば上記一般式(2)で示される環状アミジン化合物が挙げられる。

【0025】上記一般式(2)において、R'は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表し、R'として好ましいものは水酸基で置換されていてもよい炭素数1~7の炭化水素基および水素原子である。

【0026】R'は水酸基で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表し、R'として好ましいものは炭素数1~7の炭化水素基である。

【0027】Qは、炭素数1~5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数2~10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表し、Qとして好ましいものはエチレン、nまたはisopropyl、フェニレンおよびビニレン基である。

【0028】上記一般式(2)で示される環状アミジン化合物としては、例えばイミダゾール環、2-イミダゾリン環もしくはテトラヒドロピリミジン環を有する化合物が挙げられ、これらの具体例は下記のとおりである。

【0029】(i) イミダゾール単環化合物：

・イミダゾール同族体：1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルイミダゾール、1, 4-ジメチルイミダゾール、1, 5-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾールなど

・オキシアルキル誘導体：1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール、1-メチル-4-オキシメチルイミダゾール、1- (β-オキシエチル) -イミダゾール、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾール、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾールなど

・ニトロおよびアミノ誘導体：1-メチル-4 (5) -ニトロイミダゾール、1, 2-ジメチル-4 (5) -ニトロイミダゾール、1, 2-ジメチル-5 (4) -アミノイミダゾール、1-メチル-4 (5) - (2-アミノエチル) イミダゾール、1- (β-アミノエチル) イミダゾールなど

【0030】(ii) ベンゾイミダゾール化合物：1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5 (6) -ニトロベンゾイミダゾールなど

【0031】(iii) 2-イミダゾリン環を有する化合

物：1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-メチル-2-ベンジルイミダゾリン、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1-メチル-2-ウンデシルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプタデシルイミダゾリン、1- (β-オキシエチル) -2-メチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾリンなど

【0032】(iv) テトラヒドロピリミジン環を有する化合物：1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5をはじめとして、特公昭46-37503号公報に記載されているものなど

【0033】以上上記化合物(a)として例示したもののうち好ましいものは、上記一般式(2)で示される環状アミジン化合物である。更に好ましいものは、イミダゾール環、2-イミダゾリン環もしくはテトラヒドロピリミジン環を有する化合物；特に、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7および1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5である。

【0034】該4級塩(A)は、通常上記に(a)として例示した化合物を4級化したカチオンと酸アニオンとから構成される。

【0035】上記化合物(a)の4級化の方法を例示すると、J. Am. Chem. Soc., 69, 2269 (1947)に記載のように4級化剤、ハロゲン化アルキルを用い4級化できる。また、化合物(a)の他の4級化剤としては、ジアルキル硫酸、スルホン酸エステル(U. S. S. R. SU176290)、炭酸ジメチル(USP2635100)、磷酸エステル(Journal f. prakt. Chemie. Band317, Heft5, 1975, 733)、エポキシ基含有化合物(USP2127476)なども例示できる。このようにして4級化のうえ、該4級塩(A)を構成するアニオンにアニオン成分を変える必要があるとき、例えば化合物(a)をハロゲン化アルキルで4級化後、有機酸アニオンに変えたいときは、例えば4級化後のハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応

させることにより目的とする有機酸アニオンを持つ4級塩が得られる。

【0036】該4級塩(A)として好ましいものは、化合物(a)を、水酸基を含有してもよい、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基を有する4級化剤と反応させ、更に必要により、好ましい酸アニオンと交換させて得られるものである。このものは炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基が化合物(a)の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンと酸アニオンとから構成される塩である。

【0037】4級塩(A)中のアニオンを構成する酸は、下記に例示するような(i)~(iv)の有機酸または(v)の無機酸である。

【0038】(i) カルボン酸

・ポリカルボン酸(2~4価のポリカルボン酸): 脂肪族ポリカルボン酸[飽和ポリカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼラリン酸、セバチン酸など); 不飽和ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など)]; 芳香族ポリカルボン酸[フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など]; S含有ポリカルボン酸[チオジプロピオン酸]など・オキシカルボン酸: 脂肪族オキシカルボン酸[グリコール酸、乳酸、酒石酸など]; 芳香族オキシカルボン酸[サリチル酸、マンデル酸など]・モノカルボン酸: 炭素数1~30の脂肪族モノカルボン酸[飽和モノカルボン酸(辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、古草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸など)、不飽和モノカルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸など)]; 芳香族モノカルボン酸[安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸など]など

【0039】(ii) フェノール類

・1価フェノール(フェノール類、ナフトール類を含む): フェノール; アルキルフェノール類(クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、nおよびイソプロピルフェノール、nおよびイソアミルフェノール、イソノニルフェノール、イソドデシルフェノールなど); メトキシフェノール類(オイゲノール、グアヤコールなど); ナフトール、シクロヘキシルフェノールなど・多価フェノール: カテコール、レゾルシン、ピロガロールおよびフロログルシンなど

【0040】(iii) モノおよびジアルキル燐酸エステルモノおよびジメチル燐酸エステル、モノおよびジイソプロピル燐酸エステル、モノおよびジブチル燐酸エステル、モノおよびジ-2-エチルヘキシル燐酸エステル、モノおよびジイソデシル燐酸エステルなど

【0041】(iv) スルホン酸  
p-トールエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびスルホサリチル酸など

【0042】(v) 無機酸

リン酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化ヒ素酸、三フッ化メタンスルホン酸など

【0043】アルミニウム電解コンデンサの電解液の場合、これらのうちで好ましいものは、カルボン酸、モノおよびジアルキルリン酸エステルであり、さらに好ましいものは、フタル酸およびマレイン酸である。

【0044】電気2重層コンデンサの場合、これらのうちで好ましいものは、無機酸であり、さらに好ましいものは四フッ化ホウ酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、三フッ化メタンスルホン酸である。

【0045】酸の分子量は、通常46~500、好ましくは90~300である。分子量が500を越えると電解液溶媒への溶解性が低下する。

【0046】本発明の電解液のpHは、通常4~11、好ましくは6~9であり、該4級塩(A)を製造する際は電解液のpHがこの範囲となるような条件(例えば、アニオンの種類、使用量等の条件)で製造するとよい。例えばポリカルボン酸等の多塩基酸の部分エステルをアニオン形成成分として用いる時pH調整に留意する必要がある。電解液のpHは、電解液原液の25℃でのpH分析値である。

【0047】本発明の電解液は、該4級塩(A)の溶液からなり、溶剤としては通常有機溶剤および/または水を用いることができる。この有機溶剤の具体例は以下のとおりであり、2種以上併用することもできる。

【0048】・アルコール類: 1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチルアルコール、ベンジルアルコール、アミルアルコール、フルフリルアルコールなど); 2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど); 3価アルコール(グリセリンなど); ヘキシトールなど

【0049】・エーテル類: モノエーテル(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど); ジエーテル(エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど)など

【0050】・アミド類: ホルムアミド類(N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなど); アセトアミド類(N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、

N, N-ジエチルアセトアミドなど) ; プロピオンアミド類 (N, N-ジメチルプロピオンアミドなど) ; ヘキサメチルホスホリアルアミドなど

【0051】・オキサゾリジノン類 : N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど

【0052】・ラクトン類 : γ-ブチロラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、β-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトンなど

【0053】・ニトリル類 : アセトニトリル、アクリロニトリルなど

【0054】・カーボネート類 : エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど

【0055】・その他有機溶剤 : ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど)、パラフィン系溶剤 (ノルマルパラフィン、イソパラフィンなど) など

【0056】溶剤として好ましいものは、アルミニウム電解コンデンサの場合、γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコールを主体とする溶剤である。電気2重層コンデンサの場合、これらのうちで好ましいものは、プロピレンカーボネートおよび/またはγ-ブチロラクTONを主体とする溶剤である。

【0057】有機溶剤とともに水を用いる場合の水の含有量は、電解液の重量に基づいて好ましくは5重量%以下、更には3重量%以下、特に1重量%以下である。

【0058】本発明の電解液は必要により、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばリン酸誘導体、ホウ酸誘導体およびニトロ化合物を挙げることができる。

【0059】本発明の電解液における4級塩(A)の含有量は、電解液の重量に基づいて通常1~70重量%、好ましくは5~40重量%である。

【0060】本発明の電気化学素子は、本発明の電解液を用いernerものである。電気化学素子の種類としてはアルミニウム電解コンデンサ、電気2重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などが挙げられる。これらの電気化学素子のうち特に好ましいものは、水酸基を含有してもよい炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基が、一般式(2)で示される環状アミン化合物の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサである。

【0061】第1図はアルミニウム電解コンデンサの素子構成部分の構成を示している。第1図のとおり、アルミニウムよりなる陽極電極としての陽極箔1と、同じくアルミニウムよりなる陰極電極としての陰極箔2とを、間にセパレータ3を介在させて対向するように巻き取る

ことにより素子が構成されている。また、この素子の陽極箔1および陰極箔2それぞれには、引き出しリード4が接続されている。このような構成の素子に電解液を含浸し、アルミニウムケース内に封入し、封口材と共にカール加工して封止することにより、アルミニウム電解コンデンサが構成される。

【0062】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0063】以下に示す各略号は次の化合物を表す。

MA・MZ-M : マレイン酸モノ(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩

PA・MZ-M : フタル酸モノ(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩

PA・DMZ-M : フタル酸モノ(1, 2-ジメチルイミダゾール)メチル4級塩

PA・DMEZ-M : フタル酸モノ(1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール)メチル4級塩

PA・MBZ-M : フタル酸モノ(1-メチルベンゾイミダゾール)メチル4級塩

PA・DMZL-M : フタル酸モノ(1, 2-ジメチルイミダゾリン)メチル4級塩

PA・TMZL-M : フタル酸モノ(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

PA・MC7ZL-M : フタル酸モノ(1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン)メチル4級塩

PA・DMTHP-M : フタル酸モノ(1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン)メチル4級塩

PA・DBU-M : フタル酸モノ(1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7)メチル4級塩

PA・DBN-M : フタル酸モノ(1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5)メチル4級塩

BF<sub>4</sub><sup>-</sup>・TMZL-M : 四フッ化ボウ酸(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

FMS・TMZL-M : 三フッ化メタンスルホン酸(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

PF<sub>6</sub><sup>-</sup>・DMZL-M : 六フッ化リン酸(1, 2-ジメチルイミダゾリン)メチル4級塩

MA・MTEAH : マレイン酸モノ(メチルトリエチルアンモニウム)塩

PA・EAH : フタル酸モノ(テトラエチルアンモニウム)塩

BF<sub>4</sub><sup>-</sup>・EAH : 四フッ化ボウ酸モノ(テトラエチルアンモニウム)塩

GBL : γ-ブチロラクトン

PC : プロピレンカーボネート

【0064】製造例1

1LのSUS製攪拌式オートクレープに炭酸ジメチル27.0g、0.6gの1-メチルイミダゾール8.2gを充填



し、反応温度130℃で24時間反応した。反応後オートクレーブを冷却し、反応液を取り出して液体クロマトグラフで分析したところ1-メチルイミダゾールの転化率は95.0%であった。未反応物および溶媒を留去したのちメチル炭酸(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩を155.2g(理論値の90%)を得た。つぎにメチル炭酸(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩35.0gをメタノール200gに溶解し、マレイン酸24.4gを徐々に添加したところ、炭酸ガスが激しく発生した。80℃/20mmHgで脱気、メタノールを除10去してマレイン酸モノ(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩[MA・MZ-M]39.2g(理論値の90.2%)を得た。

#### 【0065】製造例2~11

アミジン化合物：1-メチルイミダゾール、酸化合物：マレイン酸を各々置き換えた以外は製造例1と同様の製

法で表1に示す実施例2~11の塩組成の化合物を得た。

#### 【0066】実施例1~11、従来例1~2

表1はんだ耐熱性を評価するため、本発明の実施例1~11および従来例1、2の塩組成、熱分析装置を用いた熱重量および示差熱分析から測定した重量減少開始温度および吸熱分解ピーク温度を示したものである。

【0067】重量減少開始温度：熱重量分析における減重量曲線の立ち上がり部と基線の外そう直線との交点での温度

熱分析装置：理学電機株式会社製Thermo fl ex TG8110

測定条件：昇温速度10℃/min、最終温度

350℃、窒素雰囲気

#### 【0068】

【表1】

	塩組成	熱特性(℃)	
		重量減少開始温度	吸熱分解ピーク温度
実施例1	MA・MZ-M	261	275
実施例2	PA・MZ-M	264	281
実施例3	PA・DMZ-M	282	301
実施例4	PA・DMEZ-M	279	296
実施例5	PA・MBZ-M	266	286
実施例6	PA・DMZL-M	262	287
実施例7	PA・TMZL-M	272	303
実施例8	PA・MC7ZL-M	275	299
実施例9	PA・DMTHP-M	265	290
実施例10	PA・DBU-M	294	306
実施例11	PA・DBN-M	271	297
従来例1	MA・MTEAH	241	245
従来例2	PA・EAH	244	260

【0069】表1から本発明の実施例1~11は、従来例1、2と比較して、重量減少開始温度および吸熱分解ピーク温度が高く、かつ、いずれもはんだ耐熱性評価温度(260℃)以上であり、本発明の4級塩はリフローはんだ付けに耐え得ることを示している。

#### 【0070】実施例12~24、従来例3~5

また、表2は本発明の実施例12~24および従来例3

~5の電解液組成、pH、初期と熟処理後(150℃、10時間)の比電導度(30℃、mS/cm)を示したものである。ただし、実施例22~24および従来例5の熟処理後の比電導度を除く。

#### 【0071】

【表2】

	電解液組成 (重量%)	pH原液 25℃	比電導度 (30℃ mS/cm)	
			初期	熱処理後
実施例12	MA・MZ-M GBL 25 75	7.2	16.5	15.3
実施例13	PA・MZ-M GBL 25 75	7.5	12.1	11.6
実施例14	PA・DMZ-M GBL 25 75	7.3	11.8	11.3
実施例15	PA・DMEZ-M GBL 25 75	6.5	11.5	11.5
実施例16	PA・MBZ-M GBL 25 75	7.3	11.0	10.6
実施例17	PA・DMZL-M GBL 25 75	7.5	13.2	12.8
実施例18	PA・TMZL-M GBL 25 75	7.0	13.0	13.0
実施例19	PA・DMTHP-M GBL 25 75	8.0	13.0	12.6
実施例20	PA・DBU-M GBL 25 75	7.5	11.2	10.5
実施例21	PA・DBN-M GBL 25 75	8.0	11.5	10.8
実施例22	BF <sub>4</sub> TMZL-M PC 25 75	7.1	10.9	
実施例23	FMS・TMZL-M PC 25 75	7.0	10.5	
実施例24	PF <sub>6</sub> DMZL-M PC 25 75	7.1	10.7	
従来例3	MA・MTEAH GBL 25 75	8.0	15.7	14.7
従来例4	PA・EAH GBL 25 75	7.0	10.8	10.3
従来例5	BF <sub>4</sub> EAH PC 25 75	6.9	10.2	

【0072】表2から明らかなように本発明の実施例12と従来例3、実施例13～21と従来例4とを比較して、初期および熱処理後で比電導度が高く、本発明の4級塩を溶質とする電解液は耐久性にも優れていることを示している。また、実施例22～24と従来例5とを比較して、本発明の電解液は比電導度が高いことを示している。

【0073】実施例25～34、従来例6～7次に、本発明の電解液を使用して、第1図に示す素子構成部分を有するアルミニウム電解コンデンサを構成し、その性能と信頼性を評価した。即ち、陽極箔と陰極箔との間にマニラ繊維のセパレータを介在させ、かつ、この巻回形アルミニウム電解コンデンサに、実施例25では実施例12に示した本発明の電解液を含浸させて、定格電圧6.3V・静電容量3300μF(サイズ:φ18×L15)のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。

【0074】このコンデンサ素子を封口材と共にアルミニウム製の外装ケースに封入した後、カーリング加工により開口部を封止した。この封口材にはイソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブ

チルゴムポリマーを用いた。

【0075】実施例26～34、従来例6～7では、各々下記電解液を用いた以外は実施例25と同様の巻回形アルミニウム電解コンデンサを用い、同様の操作をした。

【0076】(用いた電解液)

実施例26:実施例13に示した本発明の電解液  
実施例27:実施例14に示した本発明の電解液  
実施例28:実施例15に示した本発明の電解液  
実施例29:実施例16に示した本発明の電解液  
実施例30:実施例17に示した本発明の電解液  
実施例31:実施例18に示した本発明の電解液  
実施例32:実施例19に示した本発明の電解液  
実施例33:実施例20に示した本発明の電解液  
実施例34:実施例21に示した本発明の電解液  
従来例6:従来例3に示した従来の電解液  
従来例7:従来例4に示した従来の電解液

【0077】実施例26～34および従来例6のアルミニウム電解コンデンサに定格電圧を印加し、110℃で2000時間(h)の高温負荷試験を行った。その試験

結果を表3に示した。なお、試験数は各条件10個ずつとし、試験結果はその平均値で示した。測定は20℃で行い、測定周波数は120Hzとした。

[0078]

[表3]

	初 期		110℃-2000h後	
	静電容量(pF)	tan δ(%)	静電容量(pF)	tan δ(%)
実施例26	3313	15.0	3097	16.2
実施例27	3341	15.2	3123	16.4
実施例28	3280	15.4	3067	15.2
実施例29	3310	15.8	3095	17.0
実施例30	3298	14.4	3083	15.5
実施例31	3285	14.6	3071	14.0
実施例32	3300	14.6	3086	15.7
実施例33	3305	15.5	3090	16.7
実施例34	3301	15.4	3086	16.6
従来例6	3297	16.9	3083	18.2

備考) 試験個数は、いずれも10個

【0079】この表3から明らかなように、本発明の実施例26～34の構成によるアルミニウム電解コンデンサは、従来例6のアルミニウム電解コンデンサと比較して、tan δが低く、またその熱安定性にも優れる。すなわち本発明の電解液を用いることにより、tan δが低く、その長期熱安定性に優れ、信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを発明することができた。

【0080】次に、実施例25～34および従来例6～7のアルミニウム電解コンデンサに逆電圧-1.5Vを

印加し、温度85℃-相対湿度80%の恒温・恒湿条件下で、2000時間(h)の封口安定性評価を行った。その試験中、コンデンサの陽極リード線(逆電圧を印加しているため負電位側リード線)の根元部分の外観の変化を観察し、封口安定性の尺度とした。その結果を表4に示した。なお、試験数は各条件20個ずつである。

[0081]

[表4]

	封口安定性評価 (85℃-80%RH、-1.5V印加)			
	250h 後	500h 後	1000h 後	2000h 後
実施例25	2000hまで、全数異常なし			
実施例28	2000hまで、全数異常なし			
実施例27	2000hまで、全数異常なし			
実施例28	2000hまで、全数異常なし			
実施例29	2000hまで、全数異常なし			
実施例30	2000hまで、全数異常なし			
実施例31	2000hまで、全数異常なし			
実施例32	2000hまで、全数異常なし			
実施例33	2000hまで、全数異常なし			
実施例34	2000hまで、全数異常なし			
従来例6	全数異常なし	液にじみ2個	液にじみ6個	液にじみ7個
従来例7	全数異常なし	全数異常なし	液にじみ2個	液にじみ5個

備考) 試験個数は、いずれも20個

【0082】この表4から明らかなように、本発明の実施例25～34の構成によるアルミニウム電解コンデンサは、従来例6～7のアルミニウム電解コンデンサと比較して、コンデンサに逆電圧が印加された場合や高湿度条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷の抑制に対して有効である。すなわち本発明の電

解液とブチルゴムポリマー封口材との組み合わせにより、封口安定性が良く、信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを発明することができた。

【0083】また、実施例22～24および従来例5に示した電解液を含ませて巻取り形電気2重層コンデンサを構成した場合も同様に、実施例22～24の電解液

を用いた電気2重層コンデンサで、従来例5の電解液を用いた電気2重層コンデンサと比較して、封口安定性の良いコンデンサを得ることができた。

【0084】

【発明の効果】 以上のように本発明の4級塩は良好な熱特性を示す熱安定性の高いものであり、また、その4級塩を溶質とする電解液は比電導度が高く、耐久性に優れるとともに樹脂やゴム、金属を劣化、腐食しないものである。

【0085】 本発明の電解液を電気化学素子、例えばアルミニウム電解コンデンサに使用すると、 $\tan \delta$ が低く、かつ、高温でも電気特性 ( $\tan \delta$  の変化) が安定した長寿命、高信頼のコンデンサを実現するとともに、逆電圧が印加された場合や高温条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷のない信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを実現するものである。

【0086】 また、本発明の電解液をチップ型アルミニウム電解コンデンサに使用すると、はんだ耐熱性が良好な、実装信頼性の高いチップ型アルミニウム電解コンデ

ンサを実現するものである。

【0087】 本発明の電解液を電気2重層コンデンサに使用すると、アルミニウム電解コンデンサの場合と同様に、逆電圧が印加された場合や高温条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷のない信頼性の高い電気2重層コンデンサを実現するものである。

【0088】 更に、エレクトロクロミック表示素子に使用すると電解液と接触するエレクトロクロミック表示素子各部を腐食することなく、また、高い比電導度を有し、エレクトロクロミック表示素子の寿命を長くするという効果を有するものである。以上のように、その工業的価値の大きなものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電解液を適用するのに好適なアルミニウム電解コンデンサの素子部分の構成図である。

【符号の説明】

- |   |        |
|---|--------|
| 1 | 陽極箔    |
| 2 | 陰極箔    |
| 3 | セパレータ  |
| 4 | 引出しリード |

【図1】

